

POWERED BY **Dialog**

BASE MATERIAL FOR PHOTOMASK**Publication Number:** 56-125743 (JP 56125743 A) , October 02, 1981**Inventors:**

- HATANO TAKASHI
- MARUYAMA AKIRA
- ITO HIROSHI
- ISHIKAWA MITSURU
- MINEGISHI YOSHIHARU

Applicants

- KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 55-029458 (JP 8029458) , March 07, 1980**International Class (IPC Edition 3):**

- G03F-001/00
- H01L-021/30

JAPIO Class:

- 29.1 (PRECISION INSTRUMENTS--- Photography & Cinematography)
- 42.2 (ELECTRONICS--- Solid State Components)

Abstract:

PURPOSE: To obtain a base material for photomasks which withstands washing with a strong acid in repeated uses of the photomask, has good etchability and is suited for formation of fine patterns by providing one or more layers of imperfect oxide layers of the same metal directly or indirectly on a transparent substrate.

CONSTITUTION: In the production of a base material for photomasks for production of semiconductor devices etc., a higher oxide of a higher rate of 10 in a 90:10- 10:90 element ratio between metals and O and a lower oxide are provided on a transparent substrate 1. For example, an oxide of an 83:17 element ratio of Cr and O is provided to about 500 angstroms thickness to provide a lower oxide layer 2', on which a higher oxide layer 3' of 45:55 said ratio is provided to 250 angstroms thickness. In this way, the low reflection base material of thromium for photomasks of a considerably low rate of dissolution of hot concd. sulfuric acid and high etching performance is obtained. The higher yield in the production of masks and the longer life of masks are made possible by the use of this base material. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: P, Section No. 95, Vol. 05, No. 202, Pg. 140, December 22, 1981)

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.
Dialog® File Number 347 Accession Number 805443

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—125743

⑪ Int. Cl.³
G 03 F 1/00
H 01 L 21/30

識別記号

庁内整理番号
7447—2H
6741—5F

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ホトマスク基材

① 特 願 昭55—29458

② 出 願 昭55(1980)3月7日

③ 発 明 者 秦野高志

日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

④ 発 明 者 丸山昭

日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

⑤ 発 明 者 伊藤博

日野市さくら町1番地小西六写

真工業株式会社内

⑥ 発 明 者 石川充

日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

⑦ 発 明 者 峰岸芳治

日野市さくら町1番地小西六写
真工業株式会社内

⑧ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番
2号

⑨ 代 理 人 桑原義美

明 細 書

1. 発明の名称

ホトマスク基材

2. 特許請求の範囲

1. 透明基板上に直接または間接に金属の不完全酸化物層の少なくとも一層を設けたことを特徴とするホトマスク基材。
2. 透明基板上に金属の低酸化物層を設け、その上に同一金属の高酸化物層を設けたことを特徴とするホトマスク基材。
3. 金属はクロムである特許請求の範囲第1項および第2項記載のホトマスク基材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体装置等の製造工程で使用されるホトマスク基材の製造に関する。

半導体装置等の製造において最も重要な工程の一つは微細パターンを写真食刻法で形成する工程であり、その工程ではホトマスクが欠かせない材料である。ホトマスクにはエマルジョンマスクおよびハードマスクの2種類があるが、近年のパタ-

ーンの高密度化に伴い、パターン鮮鋭度および線幅再現性に便れ、欠陥の少ないハードマスクが、高密度化が望まれる半導体装置の製造工程で広く用いられている。ハードマスクとしては一般的にはクロム、酸化鉄およびシリコンの薄膜をガラス等の透明基板上に設けたものが使用されている。また写真食刻法で微細パターンを形成する際、露光用の入射光がシリコンウエハー表面にて反射し、その反射光がマスクの不透明部分の表面で再反射され、シリコンウエハーに再入射することによりパターンの鮮鋭度および線幅再現性に悪影響を及ぼすことが知られており、この現象を防止するため金属クロム上に酸化クロム膜を積層した所謂低反射タイプのクロムマスクが広く用いられている。

一方、ハードマスクの特長の一つにエマルジョンマスクとは異り、使用中に汚れた場合も洗浄することにより繰返し使用が可能であるという点が非常に好ましい。しかし半導体装置等の製造工程ではパターンの正確な再現性を保証するためにホトマスクとホトレジストを塗布したシリコンウエ

ハーとを密に接合して露光する所謂密着露光法が広く用いられているが、この方法ではホトマスクがホトレジスト等により汚染されることが多く汚染されたマスクの洗浄には一般的に熱硫酸液等の強酸が用いられるが、従来の金属クロムおよび酸化クロムにより作成されたマスクでは強酸に対する耐性が小さいためくり返し使用に限度があった。またクロムと酸化クロムとではエッチング液に対するエッチング速度が大きく異なるため微細パターン作成用のホトマスクとしては不十分なエッチング特性しか持たれていない。さらに加熱によりエッチング完了時間が変動するという欠点を有することもある。(第2図曲線5)

本発明者等は、永年の研究の結果、金属の酸化状態により耐酸性が異なり、且蒸着やスパッタリングの諸条件により、金属の酸化状態を連続的に変えうるといふことを見出した。

本発明の目的は、繰り返し使用するための強酸の洗浄液に対して耐性を有し、繰り返しの使用に適したホトマスク基板を提供することである。第

二の目的は微細パターン作成用ホトマスク基板を提供することである。

本発明は、前記知見に基づき酸化状態の異なる金属酸化物層を支持体上に形成したホトマスク基板に係り、支持体上に直接または間接に金属の不完全酸化物層の少なくとも一層を設けたホトマスク基板に関する。

本発明の金属の不完全酸化物は、金属と酸素との元素比が90:10~10:90のもので、酸素の比率の高いものを高酸酸化物といい、低いものを低酸酸化物という。

本発明のホトマスク基材は、透明基板1上に金属の低酸酸化物層2'を形成し、更にその上に同一金属の高酸酸化物層3'を積層して構成する。前記透明基板は、視覚的に透明であることだけでなく、露光に用いる電磁波照射像に対して透過性を有するもので、例えばレーザー光に対して透過性であればよい。また本発明に用いられる金属は、鉄、クロム、モリブデン、タンクステン、タンタル等エッチング液によって溶解する酸化物となるもの

で、特にクロムの酸化物が好ましい。これらの金属の酸化物を基板上に設ける場合は従来公知の方法、例えば酸素カス雰囲気中で金属を蒸着、スパッタリングによって基板上に形成することができる。

透明基板上に不完全酸化物層を形成するに際して酸下層を高酸酸化物層とし、次に低酸酸化物層その上に高酸酸化物層を設けてもよく、また酸下層が低酸酸化物層で、その上に高酸酸化物層を積層してもよい。また基板上に導電膜を介して不完全酸化物層を設けることもできる。

本発明ホトマスク基板は、透明基板上に同一金属による不完全酸化物の異なる酸化物層を積層してあるので、洗浄液に対する耐性に優れ、繰り返し使用が可能であり、また従来のエッチング処理、エッチング条件を逸えることなく用いることができ、更にエッチング性能に秀れ、微細パターンに適用できる等よく所期の目的を達成することができる。

以下に本発明のホトマスク基板について実施例

を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

比較例 1

クロムと酸素の元素比が85:15の酸化クロムを膜厚500Åになる様にガラス基板上に形成した。この膜を120℃の硫酸液中に1時間浸漬した場合の膜厚変化率は-4%であった。又この膜を硝酸第2セリウム系のエッチング液でエッチングした場合のエッチング完了時間は29秒であった。パターンエッジの凹凸は±0.02μm以下で10秒間のオーバーエッチによるサイドエッチング量は0.05μmであった。膜を160℃30分に加熱した場合のエッチング完了時間は30秒であり、ほとんど変化しなかった。

比較例 2

クロムと酸素の元素比が45:55の酸化クロムをガラス基板上に膜厚が500Åとなる様に形成した。この酸化クロム層を120℃の硫酸液中に1時間浸漬した場合の膜厚変化率は-2%であった。又この膜を硝酸第2セリウム系のエッチング液でエッチ

ングした場合のエッチング完了時間は18秒であつた。パターンエッジの凹凸は $\pm 0.02 \mu\text{m}$ 以下で10秒間のオーバーエッチによるサイドエッチ量は $0.04 \mu\text{m}$ であつた。160℃、30分の加熱後のエッチング時間は20秒であつた。

実施例 1

ガラス基板上にクロムと酸素の元素比が83:17の酸化クロムを500 Å 設けた後、引続いて上記比が45:55の酸化クロムを250 Å 設けた。

この2層膜を120℃濃硫酸に1時間浸漬した後の膜厚変化率は-2%であつた。この2層膜を硝酸第2セリウム系のエッチング液でエッチングした場合のエッチング完了時間は37秒であつた。パターンエッジの凹凸は $\pm 0.03 \mu\text{m}$ 以下であり、10秒間のオーバーエッチによるサイドエッチ量は $0.09 \mu\text{m}$ であつた。さらにパターンニング後のマスクを120℃濃硫酸に1時間浸漬した場合のパターン膜巾の変化率は約-5%であつた。160℃、30分加熱後のエッチング時間は39秒であつた。

(第2図参照4)

この結果は第一層目に最上層と同じ酸化クロム層を設けた場合もほぼ保持されることは明白である。

以上の結果によれば、低酸酸化クロムおよび高酸酸化クロムを組合せることにより、従来と同じ処理方法や条件で処理することが可能で耐酸性およびエッチング性能の優れた低反射クロムクロムが得られた。

このマスクを用いれば強酸で繰り返し洗浄することができ、洗浄によるマスクの損傷が減少するため、製品の歩留りは向上し、且つ製品に占るマスクコストは低下するため実用上極めて有用である。

実施例 2

実施例1と同様にして作られたホトマスク基板と従来用いられている金属クロム層、完全酸化クロム層を設けたマスクとの天々の洗浄液(熱濃硫酸)に対する耐性およびエッチング液に対するエッチング速度を対比した実験の結果、次の表に示す値となつた。エッチング液として硝酸第2セリウムアンモニウム系を用いた。

表

| | 本 発 明 | | 従 来 技 術 | |
|----------|----------|-----|---------|---------|
| | 下 層 | 上 層 | 金属クロム | 完全酸化クロム |
| 熱濃硫酸溶解速度 | 40 Å/hr | 40 | 30,000 | 1200 |
| エッチング速度 | 15 Å/sec | 20 | 30 | 15 |

この表に示すように本発明ホトマスク基板は耐洗浄液に優れ、かつエッチング特性がよい。

4. 図面の簡単な説明

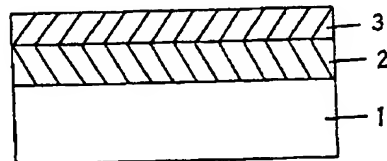
第1図(a)ー従来の低反射クロムマスク断面図

(b)ー本発明の低反射クロムマスク断面図

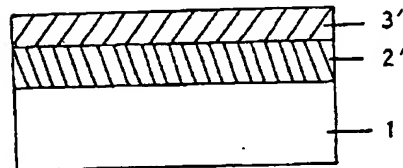
第2図ー加熱温度とエッチング完了時間関係図

1は透明基板、2は金属クロム層、3は酸化クロム層、2'は低酸酸化物層、3'は高酸酸化物層。

第1図 (a)



(b)



代理人 栗 原 誠 美

第 2 図

